

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
Please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

94S0826-CRI IDS

(2-2-4) Prior art document 1 (Jpn. Pat. Appln. KOKAI

Publication No. 2-229476) discloses the following:

(Disclosure 1) Claims 1 and 2 disclose "a buffer layer formed of aluminium nitride (AlN) and provided on a sapphire substrate, said buffer layer being grown at a temperature from 400 to 900°C until it has a thickness in the range of 100 to 500Å, and having a wurtzite structure wherein an amorphous crystal contains microcrystal particles and polycrystalline particles in a mixed state.

(Disclosure 2) The upper right column on page 4 of the publication reads "the N layer 52 is in the pit-generated state when the buffer layer 51 is not thicker than 100Å. The N layer 52 is in the same state when the buffer layer 51 is not thinner than 500Å. To obtain an N layer with improved crystallinity, therefore, the thickness of the AlN buffer layer 51 is preferably within the range of 100 to 500Å.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-229476

⑬ Int.Cl.⁵H 01 L 33/00
21/205
21/86

識別記号

A

府内整理番号

7733-5F
7739-5F
7739-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)9月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 硼化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法及び発光素子

⑯ 特願 平1-50458

⑰ 出願 平1(1989)3月1日

⑱ 発明者	真 部 勝 英	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
⑲ 発明者	加 藤 久 喜	愛知県西春日井郡春日村大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内
⑳ 発明者	赤 峠 勇	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内
㉑ 発明者	平 松 和 政	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内
㉒ 発明者	天 野 浩	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内
㉓ 出願人	豊田合成株式会社	愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地
㉔ 出願人	名 古 屋 大 学 長	愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)
㉕ 出願人	新技術開発事業団	東京都千代田区永田町2丁目5番2号
㉖ 代理人	弁理士 藤 谷 修	

明細書

1. 発明の名称

窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法及び発光素子

2. 特許請求の範囲

(1) 有機金属化合物ガスを用いてサファイア基板上に空化ガリウム系化合物半導体薄膜 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; $x=0$ を含む) を気相成長させる方法において、

サファイア基板上に、成長温度400 ~ 900 °Cで膜厚100 ~ 500 Åに成長され、結晶構造を加定した結晶中に微結晶又は多結晶又の混在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設け、

前記バッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; $x=0$ を含む) を成長させることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長方法。

(2) サファイア基板と、発光層としての窒化ガリウム系化合物半導体 膜 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$;

$x=0$ を含む) を有する発光素子において、前記サファイア基板上に、成長温度400 ~ 900 °Cで膜厚100 ~ 500 Åに成長され、結晶構造を加定した結晶中に微結晶又は多結晶又の混在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設け、

前記バッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; $x=0$ を含む) を成長させることを特徴とする発光素子。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は窒化ガリウム系化合物半導体の製法及び発光素子の構造に関する。

【従来技術】

従来、有機金属化合物気相成長法(以下「MOCVD」と記す)を用いて、窒化ガリウム系化合物半導体 ($\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$; $x=0$ を含む) 膜をサファイア基板上に気相成長させることや、その窒化ガリウム系化合物半導体薄膜を発光層とする発光素子が研究されている。

窒化ガリウム系化合物半導体の单結晶ワエハースが容易に得られないことから、窒化ガリウム系化合物半導体をそれと格子定数の近いサファイア基板上にエピタキシャル成長させることが行われている。

【発明が解決しようとする課題】

ところが、サファイアと発光層としての窒化ガリウム系化合物半導体との格子不整合や、ガリウムと窒素の調気圧が大きく異なるため、良質な窒化ガリウム系化合物半導体結晶が得られないという問題があり、このため、青色発光の発光効率の高い発光電子が得られなかった。

したがって、本発明は、上記の問題を解決するために成されたものであり、その目的とするところは、サファイア基板上に成長させる窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させると共に発光効率の高い青色の発光電子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

上記問題を解決するための第1発明の構成は、

図とする。

【作用及び効果】

サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又の混在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設けたため、そのバッファ層上に成長する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が良くなつた。又、本発明の発光電子は、同様な構成のバッファ層を設けたため、青色発光特性が改善された。

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

第1図は本発明を実施するための気相成長装置の構成を示した断面図である。

石英管10はその左端でOリング13でシールされてフランジ14に接着し、規衛材38と固定具39を用い、ボルト46、47とナット48、49等により数箇所にてフランジ14に固定され

特開平2-229476(2)

有機金属化合物ガスを用いてサファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体(Al_xG_{1-x}N; I=0を含む)を気相成長させる方法において、サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又の混在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設け、そのバッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体(Al_xG_{1-x}N; I=0を含む)を成長させることを特徴とする。

又、第2発明の構成は、サファイア基板と、発光層としての窒化ガリウム系化合物半導体部(Al_xG_{1-x}N; I=0を含む)を有する発光電子において、前記サファイア基板上に、成長温度400～900℃で膜厚100～500Åに成長され、結晶構造を無定形結晶中に微結晶又は多結晶又の混在したウルツァイト構造とする窒化アルミニウム(AlN)から成るバッファ層を設け、前記バッファ層上に窒化ガリウム系化合物半導体(Al_xG_{1-x}N; I=0を含む)を成長させることを特

ている。又、石英管10の右端はOリング40でシールされてフランジ27に電子線固定具41、42により固定されている。

石英管10で囲われた内室11には、反応ガス導入ライナー管12が設置されている。そのライナー管12の一端13はフランジ14に固定された保持ブレート17で保持され、その他端16の座標18は保持脚19で石英管10に保持されている。

石英管10のX軸方向に垂直なライナー管12の断面は、第2図～第5図に示すように、X軸方向での位置によって異なる。即ち、反応ガスはX軸方向に流れるが、ガス流の上流側では円形であり、下流側(X軸正方向)に進むにつれて、底面に逆頭の方向(Y軸方向)を長軸とし、長軸方向に拡大され、短軸方向に縮小された橢円形状となり、セゼプタ20を設置するやや上流側のA位置では上下方向(Z軸)方向に強くY軸方向に長い偏平橢円形状となっている。A位置におけるIV-IV矢印方向断面図における開口部のY軸方向の最

特開平2-229476(3)

さは 7.0cm であり、Z 軸方向の長さは 1.2cm である。

ライナー管 12 の下端側には、サセプタ 20 を設置する X 方向に垂直な断面形状が長方形 試料装置室 21 が一体的に連続されている。その試料装置室 21 の底部 22 にサセプタ 20 が設置される。そのサセプタ 20 は X 方向に垂直な断面は長方形であるが、その上部 23 は X 方向に対して緩やかに Z 軸正方向に傾斜している。そのサセプタ 20 の上部 23 に試料、即ち、長方形のサファイア基板 50 が設置されるが、そのサファイア基板 50 とそれに面するライナー管 12 の上部管室 24 との間隙は、上端側で 12mm、下端側で 6mm である。

サセプタ 20 には操作棒 26 が接続されており、フランジ 27 を取り外してその操作棒 26 により、サファイア基板 50 を設置したサセプタ 20 を試料装置室 21 へ設置したり、結晶成長の終わった時に、試料装置室 21 からサセプタ 20 を取り出せるようになっている。

又、ライナー管 12 の上流側には、第 1 ガス管

28 が開口し、第 2 ガス管 29 は 端で封止され、第 1 ガス管 28 を覆っている。そして、それらの両管 28、29 は円筒状に 2 管管構造をしている。第 1 ガス管 28 の第 2 ガス管 29 から突出した部分と第 2 ガス管 29 の側周部には、多数の穴 30 が開けられており、第 1 ガス管 28 と第 2 ガス管 29 により導入された反応ガスは、それぞれ、多数の穴 30 を介してライナー管 12 の内部に吹出される。そして、そのライナー管 12 の内部で、両反応ガスは初めて混合される。

その第 1 ガス管 28 は第 1 マニホールド 31 に接続され、第 2 ガス管 29 は第 2 マニホールド 32 に接続されている。そして、第 1 マニホールド 31 には NH₃ の供給系統 H とキャリアガスの供給系統 I とトリメチルガリウム（以下「TMG」と記す）の供給系統 J とトリノチルアルミニウム（以下「TMA」と記す）の供給系統 K とが接続され、第 2 マニホールド 32 にはキャリアガスの供給系統 I とジエチル塩酸（以下「DEZ」と記す）の供給系統 J とが接続されている。

又、石英管 10 の外周部には冷却水を循環させる冷却管 33 が形成され、その外周部には高周波電界を印加するための高周波コイル 34 が配設されている。

又、ライナー管 12 はフランジ 14 を介して外部管 35 と接続されており、その外部管 35 からはキャリアガスが導入されるようになっている。

又、試料装置室 21 には、側方から導入管 36 がフランジ 14 を通過して外部から伸びており、その導入管 36 内に試料の融解を測定する熱電対 43 とその導線 44、45 が配設されており、試料温度を外部から測定できるように構成されている。

このような装置構成により、第 1 ガス管 28 で導かれた NH₃ と TMG と TMA と H₂ との混合ガスと、第 2 ガス管 29 で導かれた DEZ と H₂ との混合ガスがそれらの管の出口付近で混合され、その混合反応ガスはライナー管 12 により試料装置室 21 へ導かれ、サファイア基板 50 とライナー管 12 の上部管室 24 との間で形成された間隙

を通過する。この時、サファイア基板 50 上の反応ガスの流れが均一となり、場所依存性の少ない良好な結晶が成長する。

N 型の Al_x Ga_{1-x} N 薄膜を形成する場合には、第 1 ガス管 28 だけから混合ガスを流出させれば良く、I 型の Al_x Ga_{1-x} N 薄膜を形成する場合には、第 1 ガス管 28 と第 2 ガス管 29 とからそれぞれの混合ガスを流出させれば良い。I 型の Al_x Ga_{1-x} N 薄膜を形成する場合には、ドーパントガスである DEZ は第 1 ガス管 28 から放出する反応ガスとサファイア基板 50 の近傍のライナー管 12 の内部で初めて混合されることになる。そして、DEZ はサファイア基板 50 に吹き付けられ熱分解し、ドーパント元素は成長する Al_x Ga_{1-x} N にドーピングされて、I 型の Al_x Ga_{1-x} N が得られる。この場合、第 1 ガス管 28 と第 2 ガス管 29 とで分離して、反応ガスとドーパントガスがサファイア基板 50 の付近まで導かれるので、良好なドーピングが行われる。

次に本装置を用いて、サファイア基板 50 上に

次のようにして結晶成長をおこなった。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄した(0001)面を正面とする单結晶のサファイア基板50をアセブク20に置替する。次に、H₂を0.3L/分で、第1ガス管28及び第2ガス管29及び外管35を介してライナー管12に通しながら、温度1100℃でサファイア基板50を気相エッチングした。次に温度を650℃まで低下させて、第1ガス管28からH₂を3L/分、NH₃を2L/分、15℃のTMAを50cc/分で2分間供給した。

この成長工程で、第6図に示すように、AlNのバッファ層51が約300Åの厚さに形成された。このバッファ層のEBED像を測定した。その結果を第7図に示す。第7図のEBED像から、結晶構造は非晶結晶、即ち、アモルファス、微結晶、多結晶となっていることが理解される。

又、上記装置を用いて他のサファイア基板上に成長温度650℃で成長厚を50~1000Å範囲で変化させて、各種のAlNのバッファ層を形成した。そ

の成長厚300ÅのAlNのバッファ層を成長温度を300~1200℃の範囲で変化させて、各種成長させた。そして、同様にAlNのバッファ層のEBED像を測定した。その結果を第12図(a), (b)に示す。このことから、成長温度が300℃以下であるとAlNバッファ層の所望の膜質が得られず、成長温度が900℃以上となるとAlNの結晶化が進んでしまい所望の膜質が得られないことが分る。

更に、上記の成長厚300ÅのAlNのバッファ層を成長温度300~1200℃の範囲で成長させた各種試料に対し、さらにAlNのバッファ層上に、上記と同一条件で、成長厚約7μのN型のGaNから成るN層を成長させた。そして、このN層のSEI像及びEBED像を測定した。その結果を第13図(a), (b)、第14図(a), (b)に示す。SEI像の倍率は3700倍である。AlNのバッファ層の成長温度を100℃より低くすると、N型のGaNから成るN層はピットが発生した結晶となり、AlNのバッファ層の成長温度を900℃以上とすると、六角形のモロジーをもつ結晶となる。その結果か

特開平2-229476(4)

の時の表面のEBED像を測定した。その結果を第8図(a), (b)に示す。成長が100Å以下だと結晶性が強く、成長が500Å以上だと多結晶性が強くなっている。又、AlNのバッファ層の成長厚が50~1000Å範囲の上記の各種の試料において、成長温度を970℃に保持し、第1ガス管28からH₂を2.5L/分、NH₃を1.5L/分、-15℃のTMAを100cc/分で60分間供給し、第9図に示すように、成長約7μのN型のGaNから成るN層52をそれぞれ形成した。そして、このN層52のSEI像及びEBED像を測定した。その結果を第10図(a), (b)、第11図(a), (b)に示す。SEI像の倍率は4100倍である。バッファ層51の成長が100Å以下だとN層52はピットの発生した状態となり、バッファ層51の成長が500Å以上においてもN層52は100Å以下と同じ状態となる。従って、結晶性の良いN層を得るには、AlNのバッファ層51の成長は100~500Åの範囲が望ましい。

又、他の試料として、サファイア基板上に、成

長厚300ÅのAlNのバッファ層を成長温度を300~1200℃の範囲で変化させて、各種成長させた。そして、同様にAlNのバッファ層の成長温度を300~900℃が望ましいことが分かる。

尚、上記の実験により、AlNのバッファ層の結晶構造は、無定形構造の中に、多結晶又は微結晶が混在したウルツァイト構造であるときに、その上に成長するGaN層の結晶性が良くなることが分かった。そして、その多結晶又は微結晶の存在割合は1~90%が良いことや、その大きさは0.1μ以下であることが望ましいことが分かった。このような結晶構造のAlNのバッファ層の形成は、成長温度が上記条件の他、反応ガス流量として15℃のTMAが0.1~1000cc/分、NH₃が100cc~102L/分、H₂が1.2~50L/分の範囲で行ったが、いずれもウルツァイト構造が得られた。

次に、発光ダイオードの作成方法について説明する。

次に本装置を用いて、第15図に示す構成に、サファイア基板60上に次のようにして結晶成長

をおこなった。

上記と同様にして、单結晶のサファイア基板50上に、成長温度650°Cで、第1ガス管28からH₂を32/L分、NH₃を22/L分、15°CのTMAを500cc/分で1分間供給して350ÅのAlNのバッファ層61を形成した。次に、1分経過した時にTMAの供給を停止して、サファイア基板60の温度を870°Cに保持し、第1ガス管28からH₂を2.52/L分、NH₃を1.52/L分、-15°CのTMGを100cc/分で60分間供給し、膜厚約7μmのN型のGaNから成るN層62を形成した。そのN層62の成長されたサファイア基板60を気相成長装置から取り出し、N層62の上面にホトレジストを塗布して所定パターンのマスクを使って露光した後エッチングを行って所定パターンのホトレジストを得た。次に、このホトレジストをマスクにして膜厚100Å程度のSiO_x層63をパターン形成した。その後、ホトレジストを除去しSiO_x層63のみがパターン形成されたサファイア基板60を洗浄後、再度、サセ

このようにして得られた発光ダイオードは発光波長485nmで、光度10mcdであった。AlNバッファ層を单結晶で形成したものに比べて、発光光度において、10倍の改善が見られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するのに使用した気相成長装置の構成図、第2図、第3図、第4図、第5図はその装置のライナー管の断面図、第6図は結晶成長される半導体の構成を示した断面図、第7図はAlNのバッファ層のRUBEDによる結晶構造を示した写真、第8図はAlNのバッファ層の膜厚を変化させたときのAlNのバッファ層のSEMによる結晶構造を示した写真、第9図はN層GaN層の成長した半導体の構造を示した断面図、第10図、第11図はAlNのバッファ層の膜厚を変化させて、そのバッファ層上に成長させたGaN層の顕微鏡(SEM)による結晶構造を示した写真、及びSEMによる結晶構造を示した写真、第12図は成長温度を変化させて成長させたAlNバッファ層のSEMによる結晶構造を示した写真、

特許平2-229476(5)

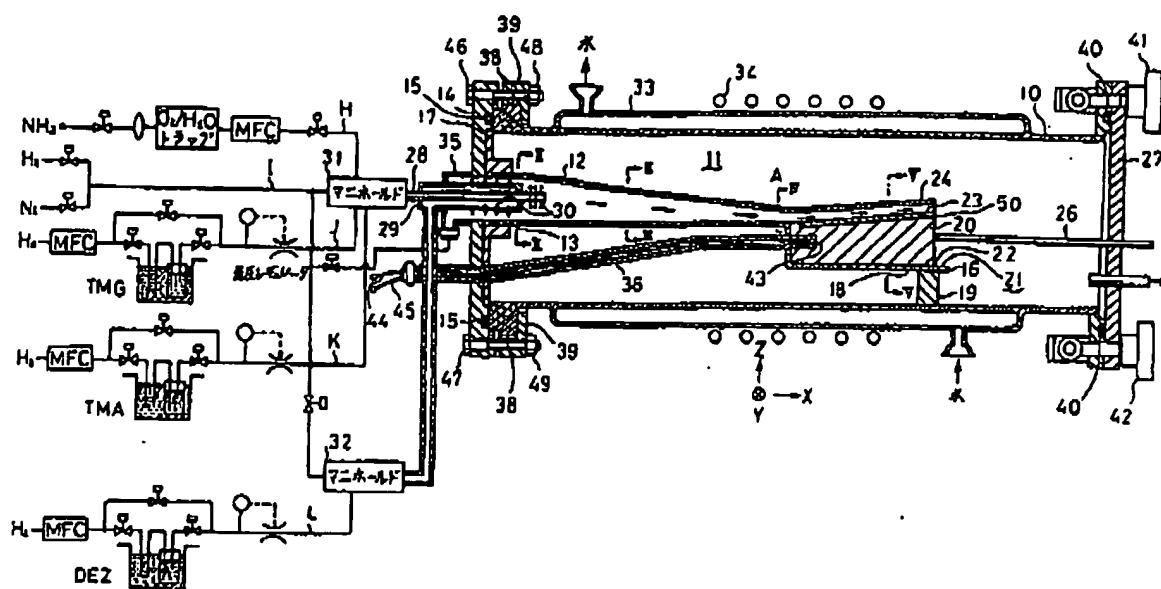
第20に表面し気相エッティングした。そして、サファイア基板60の温度を970°Cに保持し、第1ガス管28からは、H₂を2.54/L分、NH₃を1.54/L分、-15°CのTMGを100cc/分供給し、第2ガス管29からは、30°CのDEZを500cc/分で5分間供給して、I層64を成長し1μmに形成した。この時、GaNの露出している部分は、单結晶のI層のGaNが成長し1層64が得られるが、SiO_x層63の上部には多結晶のGaNから成る導電層65が形成される。その後、反応室20からサファイア基板60を取り出し、I層64と導電層65の上にアルミニウム電極66、67を蒸着し、サファイア基板60を所定の大ささにカッティングして発光ダイオードを形成した。この場合、電極66はI層64の電極となり、電極67は導電層65と極めて薄いSiO_x層63を介してN層62の電極となる。そして、I層64をN層62に対し正電位とすることにより、接合面から光が発光する。

第13図、第14図は成長温度を変化させて成長させた各回のAlNバッファ層上に成長させたGaN層の顕微鏡(SEM)による結晶構造を示した写真、及びSEMによる結晶構造を示した写真、第15図は発光ダイオードを作成する場合の結晶構造を示した断面図である。

I … 石英管 L … ライナー管
 20 … サセプタ 21 … 試料観察室
 28 … 第1ガス管 29 … 第2ガス管
 50、60 … サファイア基板
 51、61 … AlNバッファ層
 52、62 … N層 53、63 … I層
 64 … 导電層 65、66 … 電極
 H … NH₃の供給系統
 J … TMGの供給系統 K … TMAの供給系統
 L … DEZの供給系統

特許出願人 豊田合成株式会社
 同上 新技術開発事業団

特開平2-229476(6)



第1図

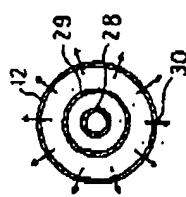
第4図



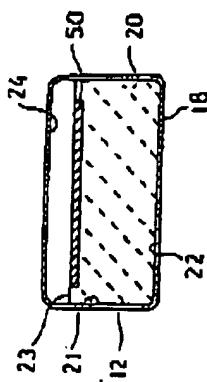
第3図



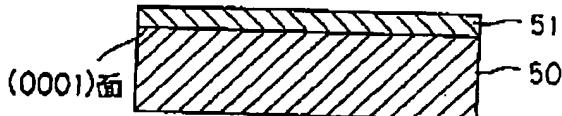
第2図



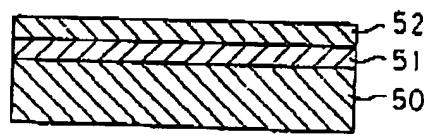
第5図



第6図



第9図

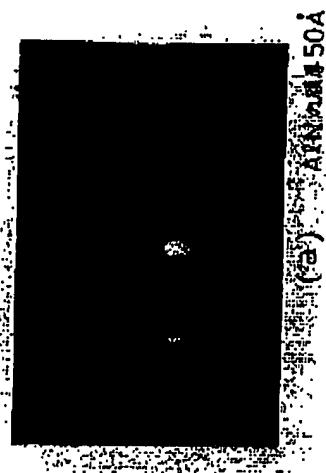


特許平2-229476(7)

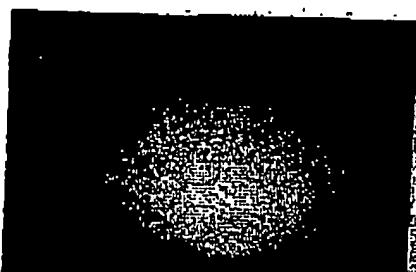
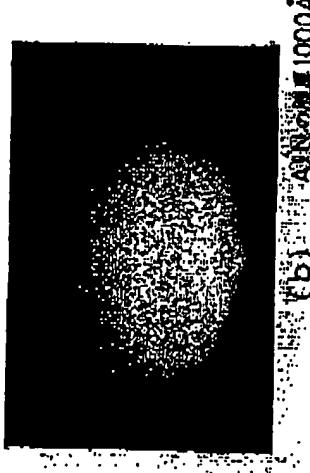
第7図



第8図

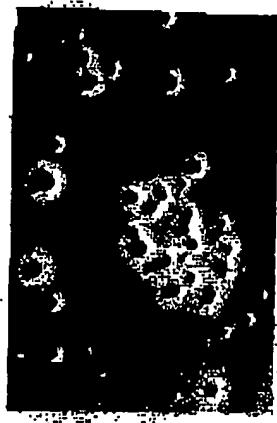


第12図

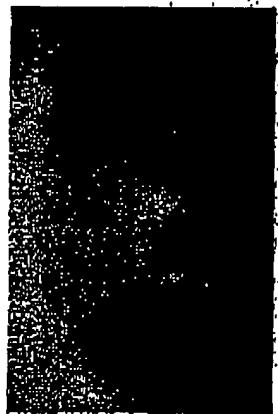
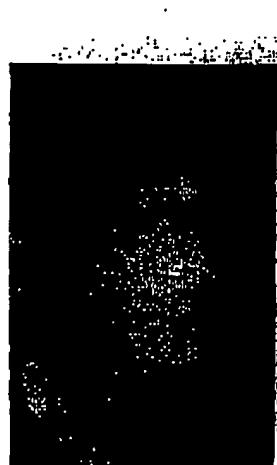
(a) AlN/Al₂O₃/Si 300°C(b) AlN/Al₂O₃/Si 1000°C

特開平2-229476(8)

第10図

(a) AlN の膜厚 50Å
 $\times 4100$ (b) AlN の膜厚 1000Å
 $\times 4100$

第11図

(a) AlN の膜厚 50Å(b) AlN の膜厚 1000Å

特開平2-229476(9)

第13図

(a) $\times 3700$
AlNの成長温度350°C(b) $\times 3700$
AlNの成長温度1000°C

第14図



(a) AlNの成長温度350°C



(b) AlNの成長温度1000°C

第15図

